Physikalische Modellvorstellungen zur Beschreibung des mechanischen Verhaltens von teilkristallinen Polymeren

H. Wilhelm, F. Spieckermann, G. Polt, M. Zehetbauer

4a Technologietag 2012 „Kunststoffe auf dem Prüfstand“
15. Februar 2012

Abstract

Obwohl teilkristalline Polymere heute eine sehr wichtige Werkstoffgruppe darstellen, sind die mikrostrukturellen Vorgänge bei der plastischen Verformung aufgrund der komplexen Struktur noch nicht vollständig geklärt. Das Verständnis der mikrostrukturellen Vorgänge ist die Basis für zukünftige Werkstoffentwicklungen und stellt die Grundlage für physikalisch fundierte Modelle zur Beschreibung des Werkstoffverhaltens dar. Aktuelle Forschungsergebnisse zeigen, dass wie bei Metallen, auch bei teilkristallinen Polymeren die Versetzungen eine wichtige Rolle spielen. Durch die Adaption einen neuen Röntgenmethode MWPA (Multiple Whole Profile Analysis) für Polymere ist es erstmalig möglich die Existenz von Versetzungen in aus der Schmelze kristallisierten Polymeren nachzuweisen und die Versetzungsdichte zu bestimmen. Erste Forschungsergebnisse legen nahe, dass in Polymeren mit relativ großen Lamellendicken (z.B. iPP, PE) die Versetzungen eine wichtige Rolle spielen. Im Gegensatz dazu scheint der Versetzungseinfluss in Polymeren mit sehr kleinen Lamellendicken (z.B. PHB) eher gering zu sein. Dies deckt sich auch mit Beobachtungen in nanokristallinen Metallen, wo die Plastizität nicht mehr ausschließlich versetzungskontrolliert erfolgt.

Inhalt

- Vorstellung Arbeitsgruppe, Kooperationsprojekt
- Mikrostrukturelle Vorgänge bei der plastischen Deformation von teilkristallinen Polymeren
    - Zugbeanspruchung
    - Druckbeanspruchung
- Erklärungsmodelle für mikrostrukturelle Vorgänge bei der plastischen Deformation
- Versetzungen allgemein
- Spezielle Aspekte von Versetzungen in Polymeren
- Einfluss von Versetzungen auf die Plastizität - Versetzungsbewegung
- Beispiele von Versetzungen in Polymeren – PP und PHB
- Versetzungsentwicklung bei plastischer Verformung
- Zusammenfassung

Kooperationsprojekt

Mikrostrukturelle Vorgänge bei der plastischen Verformung von Polymeren und deren Auswirkungen auf die mechanische Festigkeit

LKT-TGM

Laboratorium für Kunststofftechnik GmbH

Außeruniversitäres Forschungsinstitut

Physik Nanostrukturierter Materialien (PNM)

Fakultät für Physik

Ziele

- Klärung der wesentlichen Mechanismen zur Plastizität in teilkristallinen Polymeren.
- Optimierung der mechanischen Eigenschaften

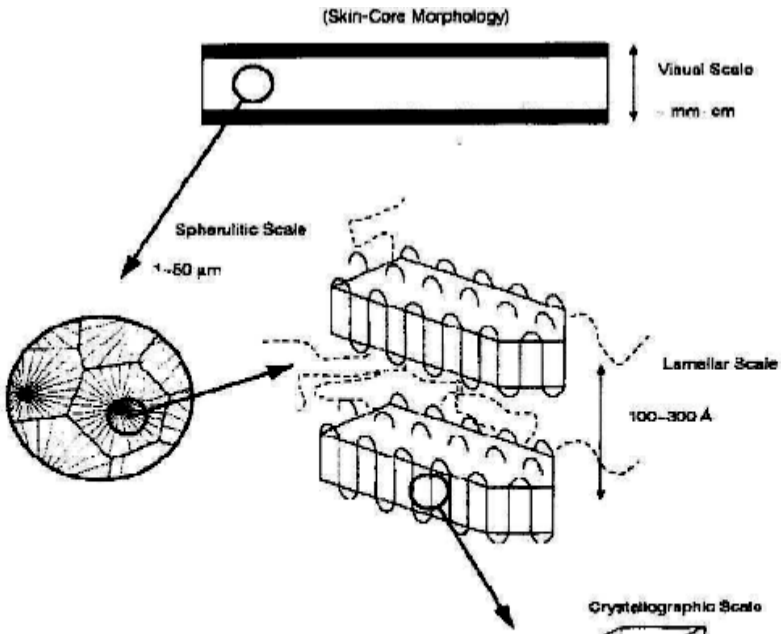
Der Wissenschaftsfond

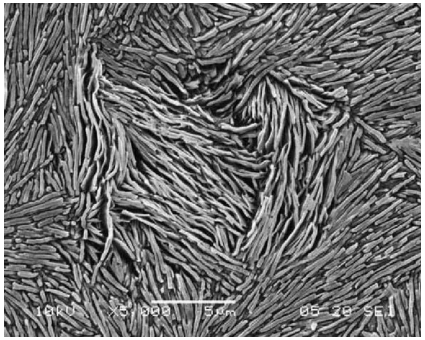
Teilkristalline Polymere

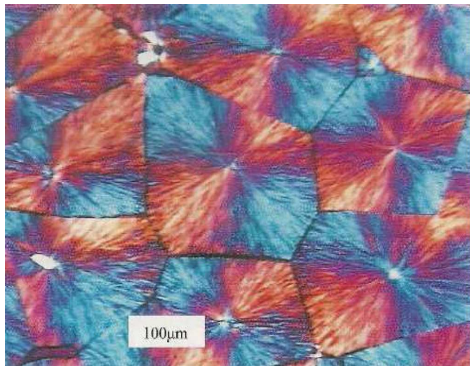
Teilkristalline Polymere besitzen eine komplexe Morphologie mit mehreren Phasen und hierarchischer Struktur

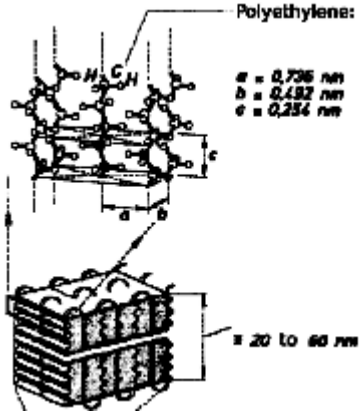
Morphologie

- Skin-Core Morphologie in spritzgegossenen Bauteilen
- Lamellen ordnen sich in sphärolithischen Überstrukturen an
- Kristalline Lamellen sind von einer amorphen Matrix umgeben
- Verschiedene Kristallsysteme (z.B. iPP α- , β– und γ-Phase)





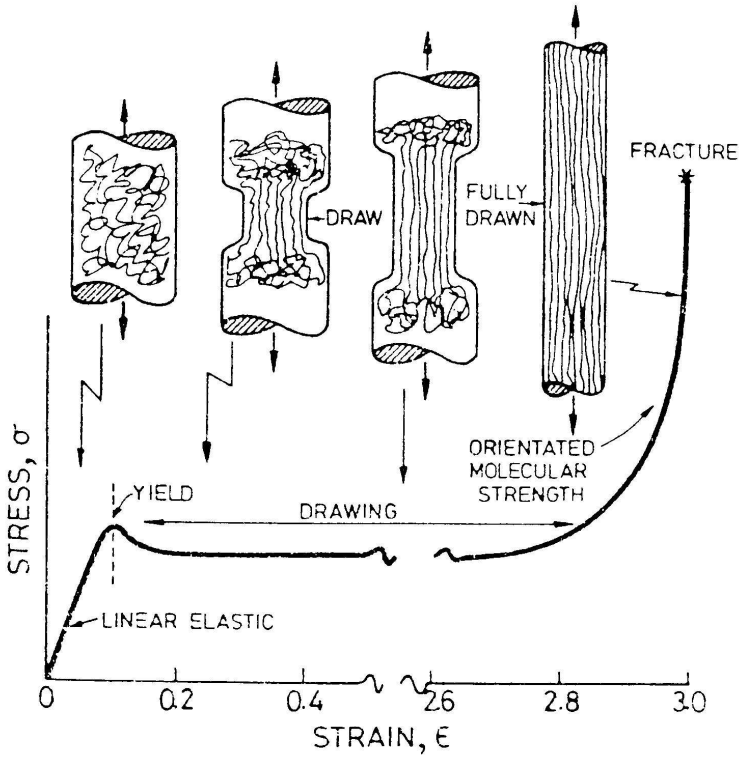




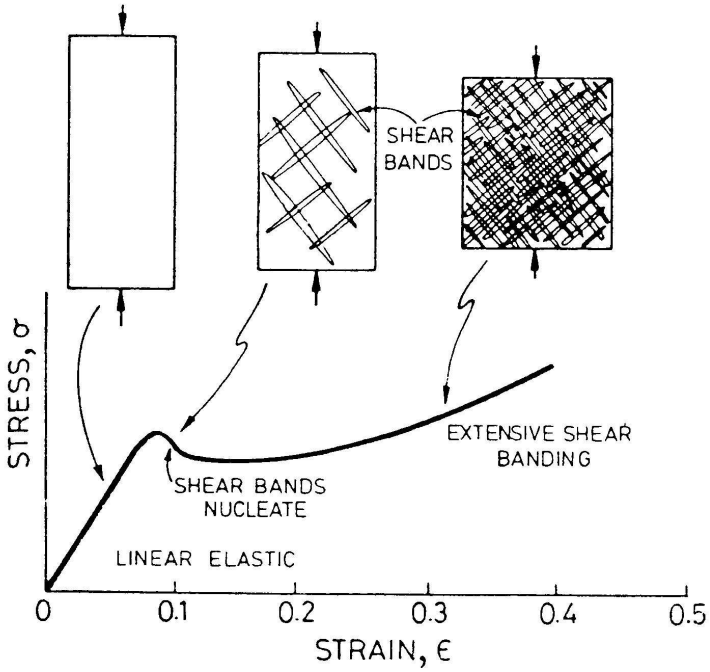
Spannungs-Dehnungs-Verhalten

Die Veränderungen der Morphologie bei der plastischen Deformation von teilkristallinen Polymere ist sehr gut untersucht.

Zugversuch



Druckversuch



Mechanisches Verhalten von teilkristallinen Kunststoffen

Plastische Verformung in Lamellenkristallen
Inter- und intralamellares Gleiten

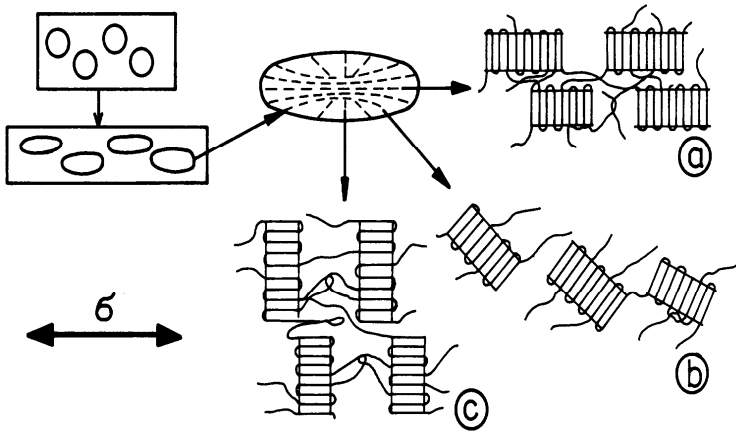
Abgleiten von Lamellen

Interlamenare Bewegungen in Sphärolithen

a) reines interlamenares Gleiten in den Polregionen

b) Lamellenrotation in den Zwischenbereichen

c) Lamellenseparation in den Äquatorbereichen



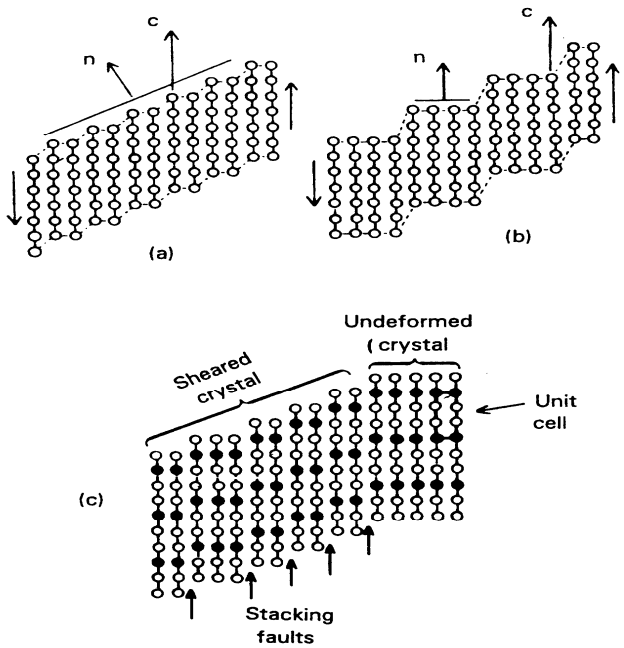
Abgleitungen in den Lamellen

Intralamellares Gleiten

a) feines Gleiten

b) grobes (Block) Gleiten

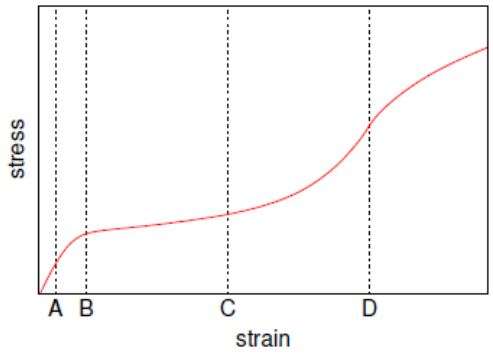
c) Scherung eines Gitters durch feines Gleiten von Teilversetzungen



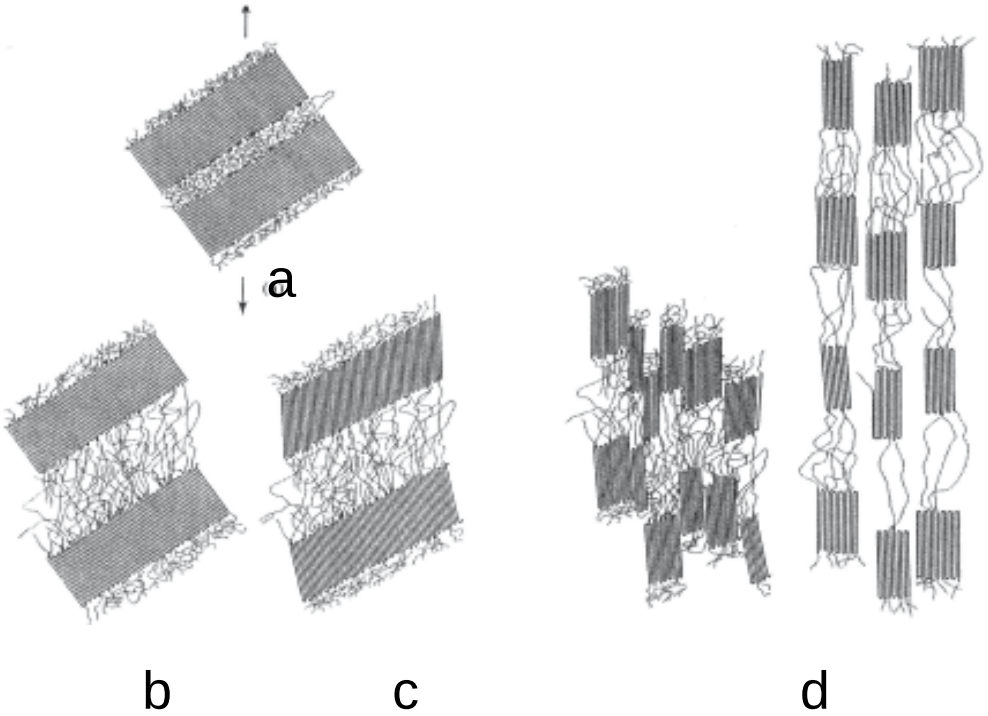
Review: Structure and plastic deformation of polyethylene
Lin, Argon, Journal of Materials Science 29(1994) 294-323

Mechanisches Verhalten - Zugversuch

Prinzipiell kann man bei der plastischen Deformation von teilkristallinen Polymere **vier Verformungsstufen** unterscheiden.



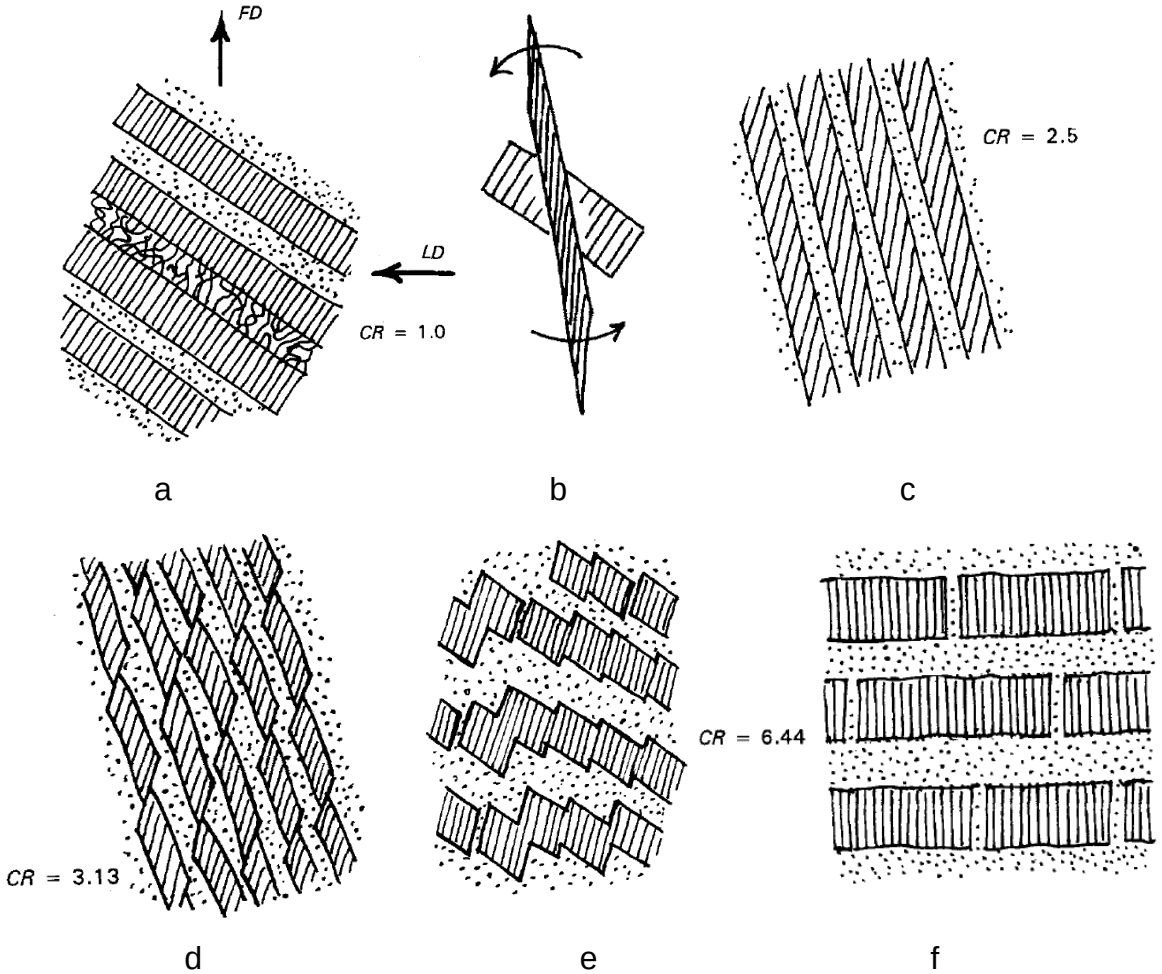
a. Orientierung der amorphen Phase, abgleiten von Lamellen
b. Deformation der kristallinen Lamellen, erste Abgleitungen in den Lamellen
c. Auslösung der Lamellen und hohe Orientierung der Ketten
d. Bildung von Mikrofibrillen, Entschlaufungen der Makromoleküle



Mechanisches Verhalten - Druckversuch

Verformungsstufen

a. Orientierung der amorphen Phase
b. Lamellenrotation
c. Deformation der kristallinen Lamellen
d. Auflösung der Lamellen
e. Bildung neuer Lamellen
f. Neue Lamellen mit größerer Langperiode



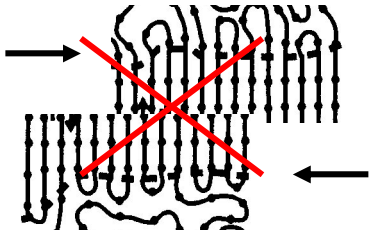
Plane strain compression an PE-HD
Galeski et.al., Macromolecules 1992, 25, 5705-5718

FD … Verformungsrichtung (Flow Direction)
LD … Belastungsrichtung (Load Direction)
CR ... Kompressionsverhältnis (Verformungsgrad)

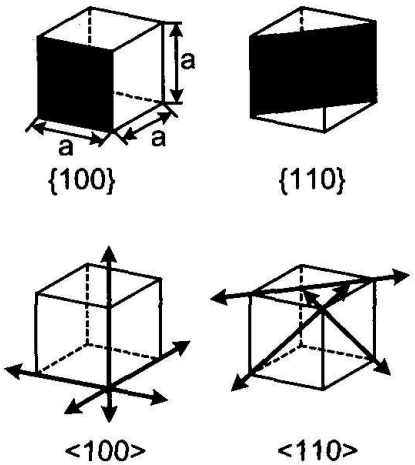
Plastische Verformung in Kristallen

Für die homogene plastische Verformung eines isotropen polykristallinen Materials (Normalfall) sind **mindesten 5 unabhängige Gleitsysteme** notwendig.

In Polymeren sind aufgrund der amorphen Phase auch weniger unabhängige Gleitsysteme notwendig, obwohl Gleitsysteme mit einer Gleitebene senkrecht auf die Kettenrichtung nicht aktiviert werden können.



Ein **Gleitsystem** besteht aus einer **Gleitebene und** einer **Gleitrichtung**



Gleitebenen

Gleitrichtungen

Aktivierte Gleitsysteme bei plastischer Deformation in Polyethylen HDPE (aus Texturmessungen)

(100) [001] chain slip
(010) [001] chain slip
(110) [001] chain slip
(100) [010] transverse slip

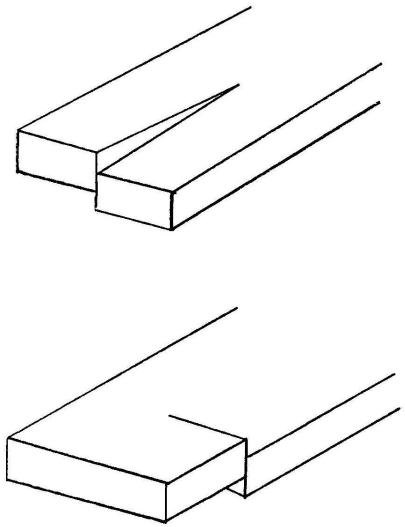
Morawiec et. al., Mat. Sci. Eng. A317(2001), 21-27

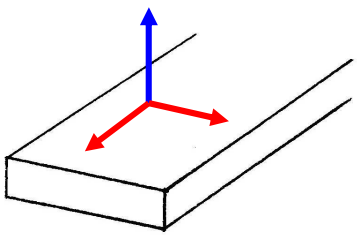
Plastische Verformung in Lamellenkristallen
Intralamellares Gleiten

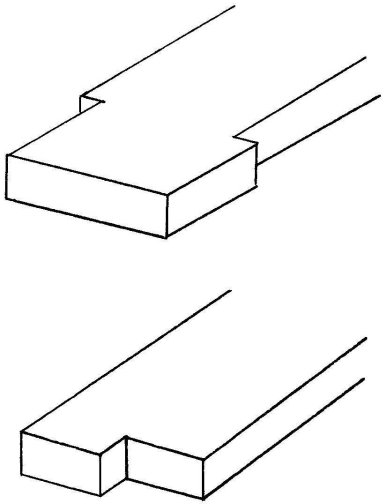
Texturmessungen an verschiedenen teilkristallinen Polymeren zeigen, dass die Abgleitungen nur auf Gleitebenen parallel zur Kettenrichtung erfolgen. Innerhalb so einer Gleitebene findet die Abgleitung hauptsächlich in Kettenrichtung (chain slip) oder mit deutlich geringerer Wahrscheinlichkeit senkrecht auf die Kettenrichtung (transverse slip) statt.

chain slip

transverse slip
unwahrscheinlicher







Mögliche Auslöser für intralamellares Gleiten

Intralamellares Gleiten aufgrund

- **schwacher Van der Waals Bindungen**

  Der theoretisch notwendige CRSS (critical resolved shear stress) ist 10 mal höher als gemessen.

  Bartczak et.al., Macromol., 1992, 25, 4692-4704
  Shadrake & Guiu, Phil. Mag., 1976, 34, 565-581

- **Lokaler Schmelzprozesse (= thermisch aktiviert)**

  Die Aktivierungsenthalpie ist ~ 50% höher als für die thermisch aktivierte Versetzungsgenerierung.

  Ergebnis eines Kooperationsprojektes PNM mit der Universität Straßburg (Prof. Said Ahzi)

- **Versetzungsbewegungen**

  Energetisch günstigster Mechanismus

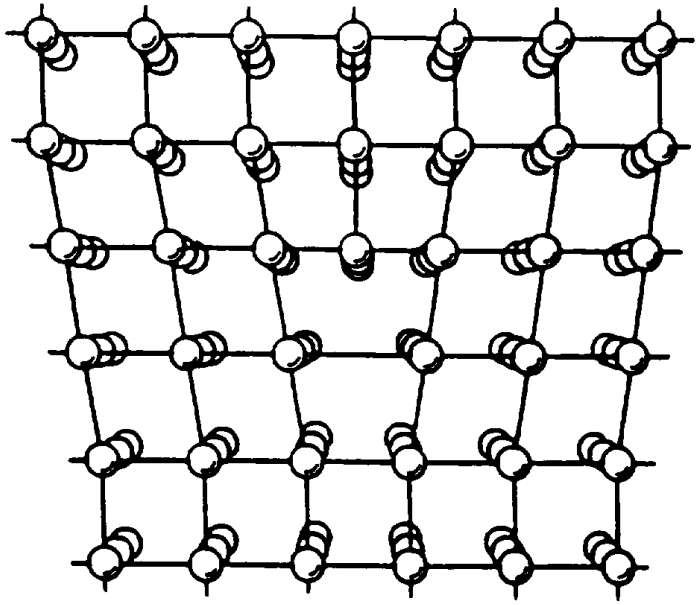
  Es wird angenommen, dass in Polymeren die Versetzungs-generierung über thermische Aktivierung erfolgt.

  Lin, Argon, Journal of Materials Science 29(1994), 294-323
  Nikolov et.al., Int. J. Solids Struct. 44 (2007), 1582–1592

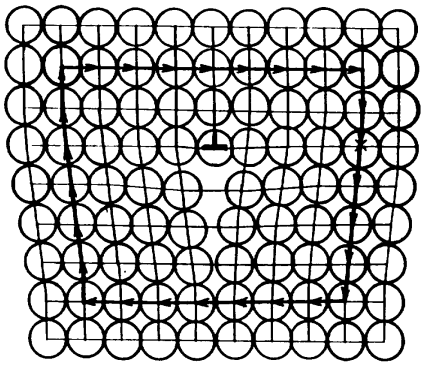
Eindimensionale Gitterfehler in Kristallen

Stufenversetzungen

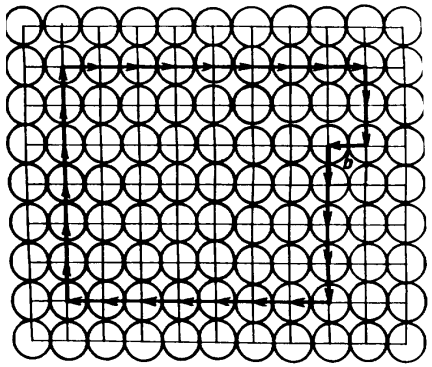
a



b



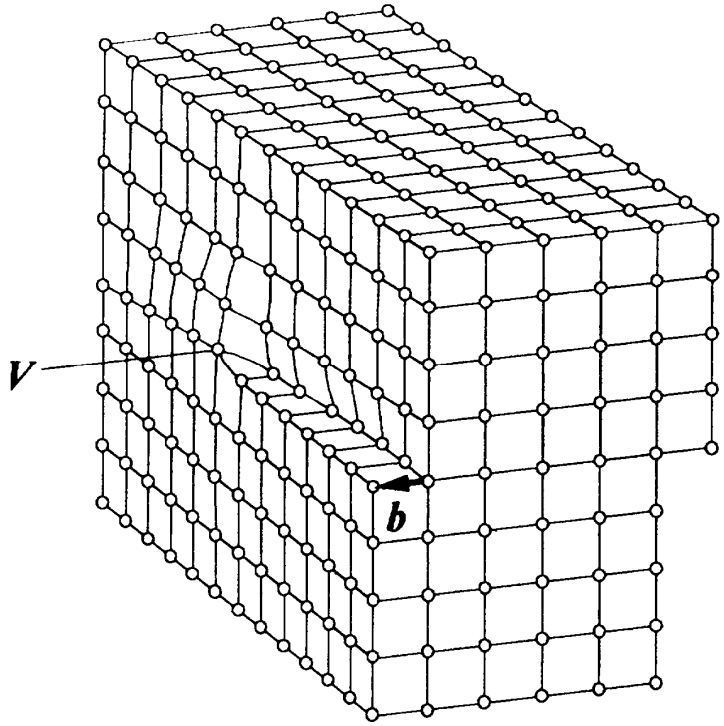
c



a ... Dreidimensionale schematische Darstellung
b ... Ein im Urzeigersinn markierter Burgers-Umlauf
c ... In das ungestörte Gitter übertragener Burgers-Umlauf

Eindimensionale Gitterfehler in Kristallen

Schraubenversetzungen



In Polymeren gibt es fast nur Schraubenversetzungen

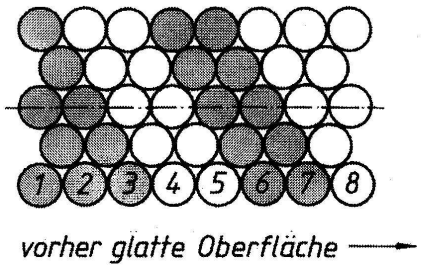
Ursache: Linienenergien

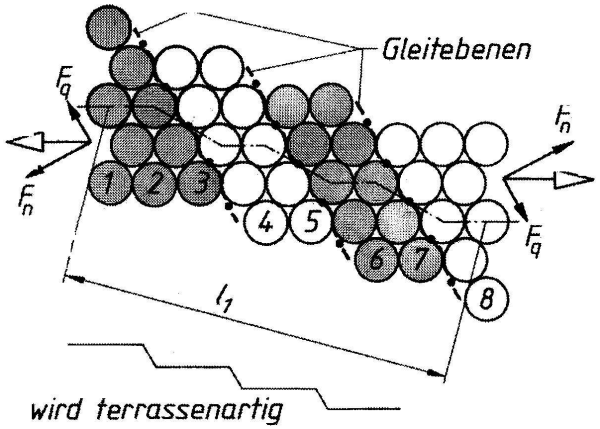
Shadrake and Guiu, Phil. Mag. 34 (1976) 565
Shadrake and Guiu, Phil. Mag. 39 (1979) 785

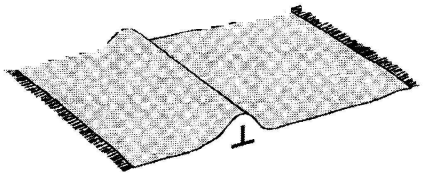
Dreidimensionale schematische Darstellung
V ... Verlauf der Versetzungslinie
b … Lage des Burgers-Vektors **b**

Plastische Verformung durch Versetzungen
Grundprinzip

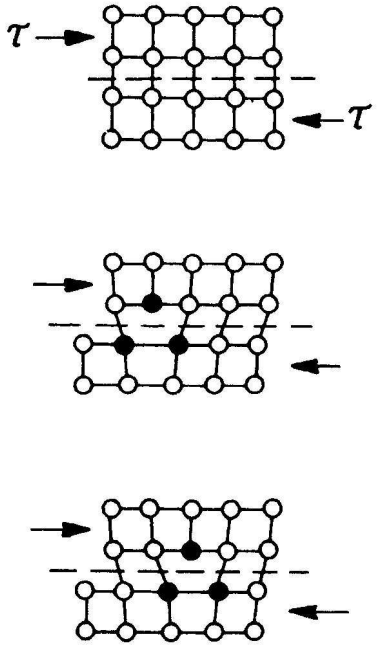
Gleiten am Einkristall



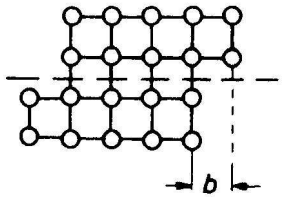




Modell: Wandern einer Teppichfalte

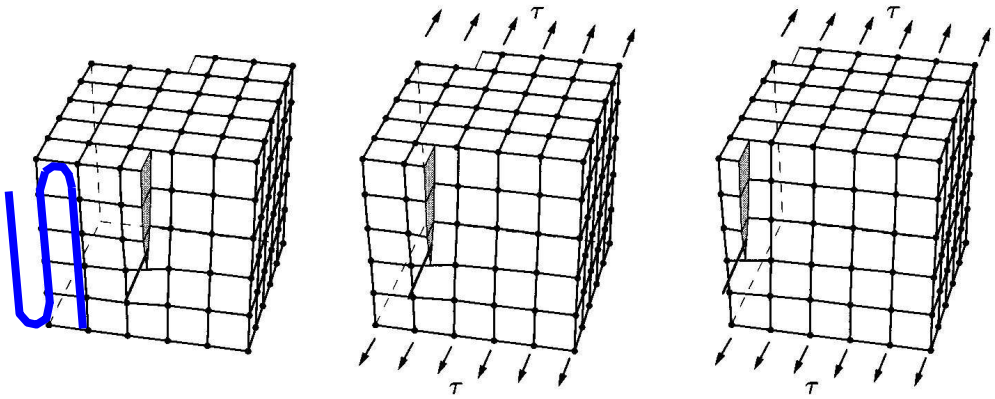


Wandern einer Stufenversetzung



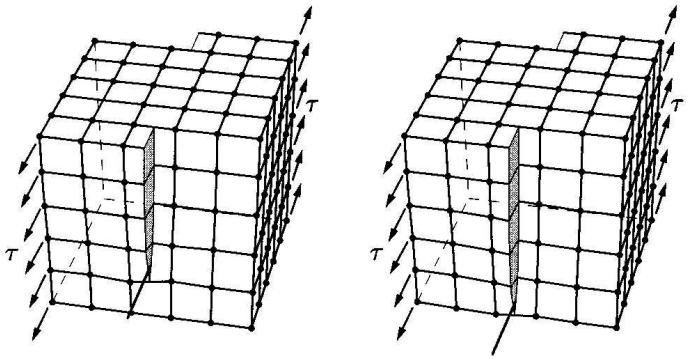
Plastische Verformung durch Versetzungen
Lamellenkristalle in Polymeren

Schraubenversetzungen können auf zwei Arten abgleiten.



a: Ausgangszustand b: Erste Gleitrichtung

b: Quergleiten (transverse slip)
c: Normalgleiten (chain slip)



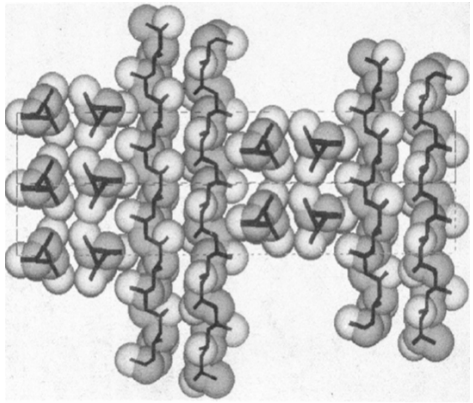
c: Zweite Gleitrichtung

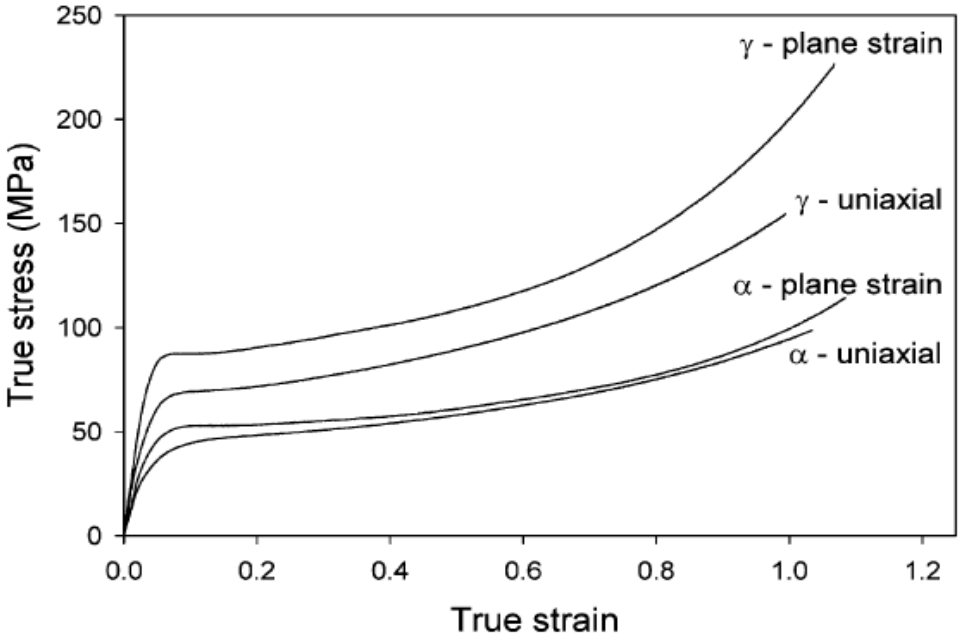
Das beobachtete intralamellare Gleiten (chain slip und transverse slip) kann vollständig durch Schraubenversetzungsbewegungen erklärt werden.

Festigkeitssteigerung durch Behinderung der Versetzungsbewegung

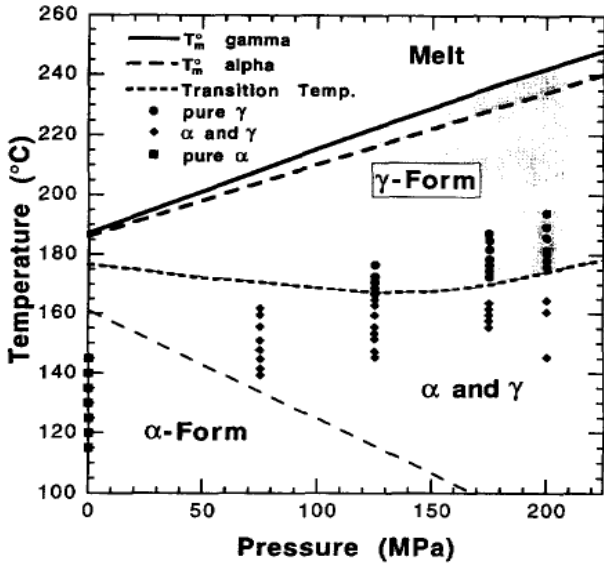
Beispiel: γ-iPP

Die Versetzungsbewegung ist durch die spezielle Morphologie von γ-iPP stark eingeschränkt.





Lezak et al., Macromolecules 2006



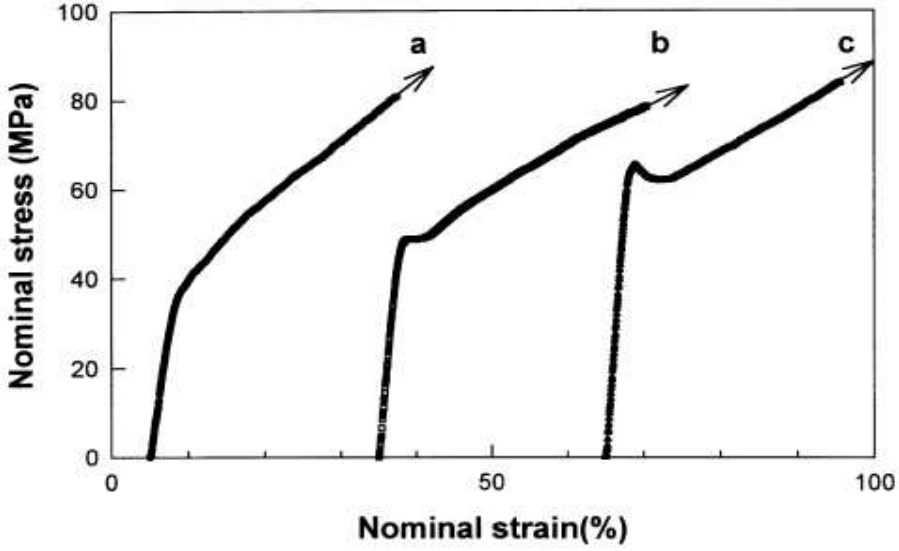
Mezghani & Philips, Polymer 1998

Festigkeitssteigerung durch Behinderung der Versetzungsbewegung

Beispiel: Blend iPP mit HOCP

Durch das Blenden von iPP mit HOCP (hydrogenated oligo(cyclopentadiene)) entsteht eine Versetzungsbarriere und die Anzahl mobiler Versetzungen wird reduziert.

=> Höhere Strekgrenze

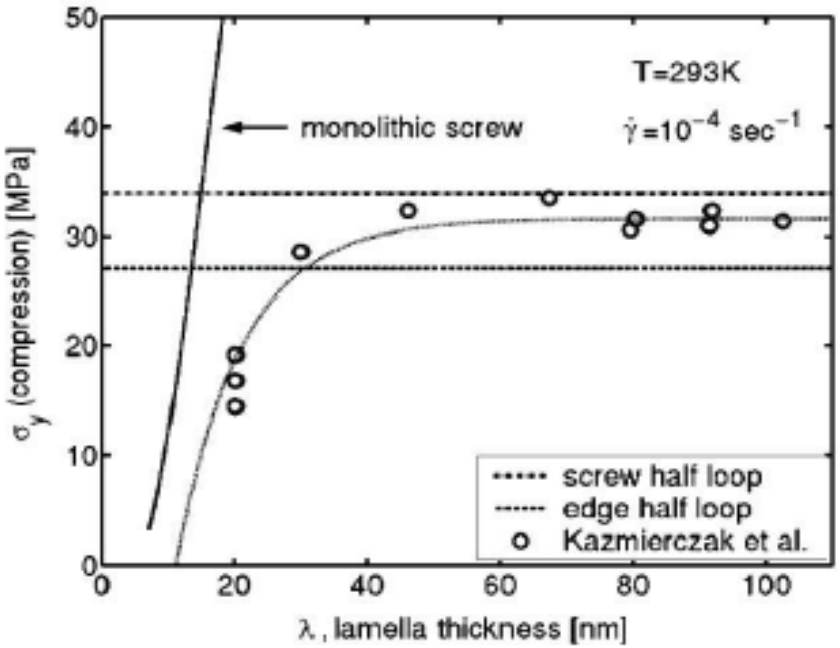


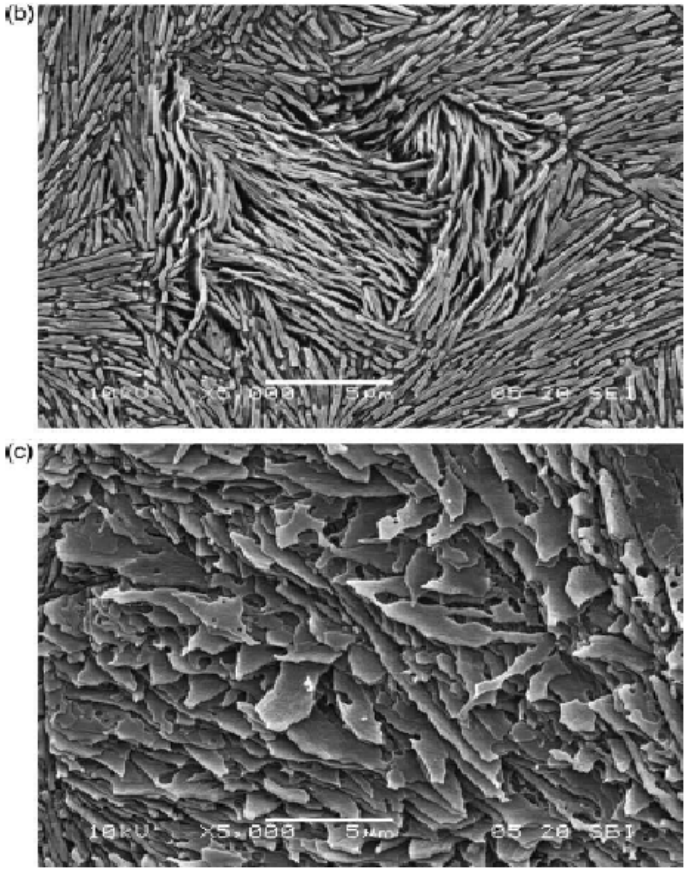
Spannungs-Dehnungskurve für orientierte Folien aus
(a) iPP
(b) 9:1 iPP/HOCP Blend
(c) 8:2 iPP/HOCP Blend
Prüfrichtung ca. 45° zur Orientierungsrichtung

Bartczak & Galeski
Polymer 40 (1999) 3677–3684

Festigkeitssteigerung durch Behinderung der Versetzungsbewegung

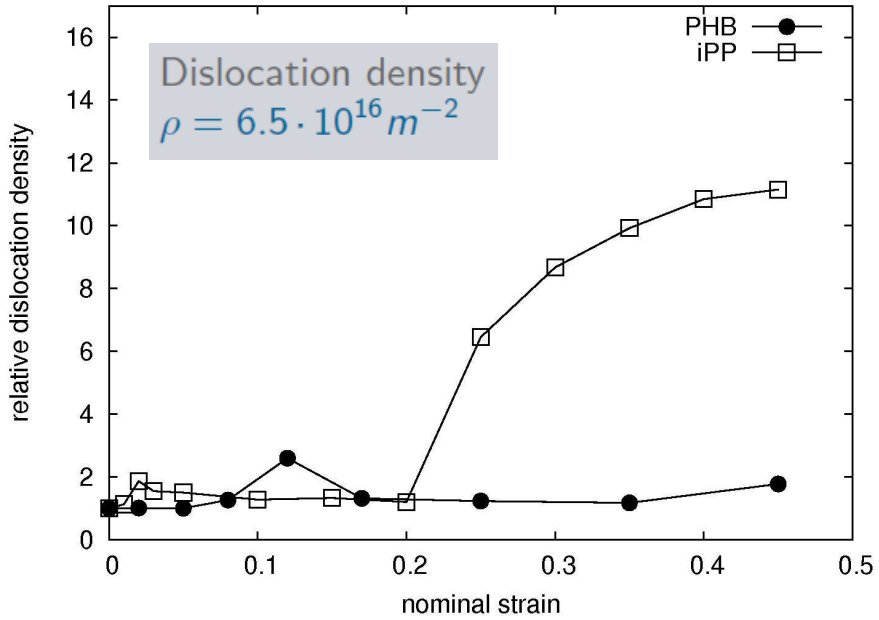
Beispiel: Anstieg der Streckgrenze in PE durch größere Lamellendicken





Kazmierczak et al. , Polymer, 46, (2005) 8926-8936

Vergleich
Polypropylen mit Polyhydroxybutyrat



Polypropylen (iPP)

- Anstieg der Versetzungsdicht während plastischer Deformation.
- **Starke** Texturausbildung
- Relativ große Lamellendicke

Polyhydroxybutyrat (PHB)

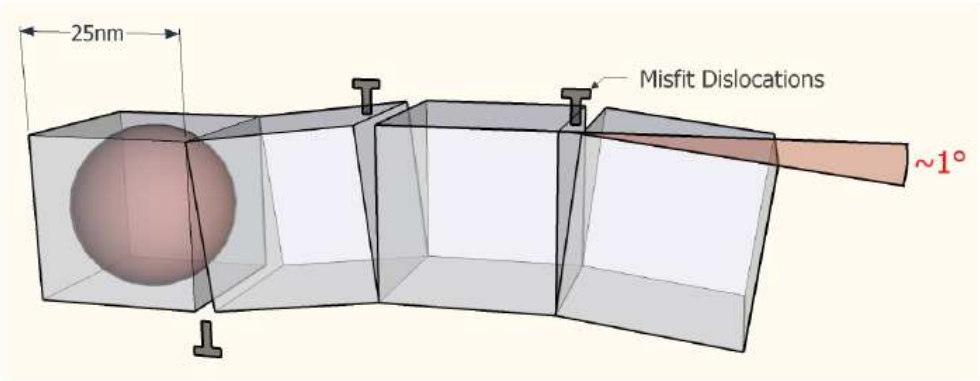
- **Kein** Anstieg der Versetzungsdicht während plastischer Deformation.
- Nur sehr **geringe** Texturausbildung
- Relativ kleine Lamellendicke (sehr kleine Kristalle)

Warum gibt es in teilkristallinen Polymeren viel mehr Versetzungen als in Metallen?

Misfit-Versetzungen

Durch die gekrümmte Anordnung der Lamellen müssen relativ viele Misfit-Versetzungen im Lamellenkristall eingebaut werden.

Diese Versetzungen spielen für die Plastizität keine Rolle, da sie **nicht mobil** sind.



Anordnung der Misfit-Versetzungen zwischen ungestörten Blöcken

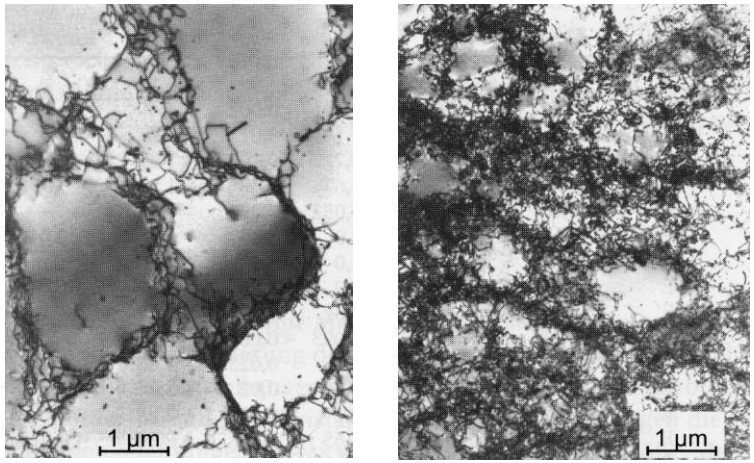
REM Aufnahme von Lamellen in PE-HD

Warum kommt es zu keiner Verfestigung durch die vielen Versetzungen?

Entscheidend für die Plastizität sind die **mobilen Versetzungen**. Eine hohe Versetzungsdichte bedeutet daher nicht automatisch eine „versetzungskontrolierte“ Plastizität.

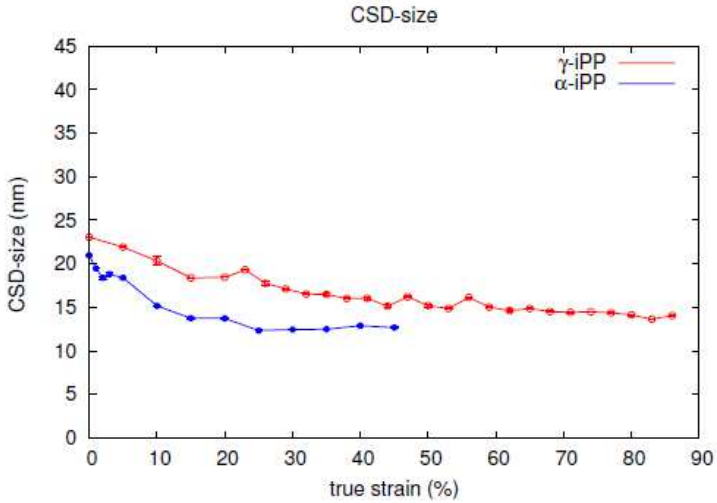
Eine weitere wichtige Einflussgröße ist die **Laufweglänge der Versetzungen**. Je geringer die Laufweglänge von mobilen Versetzungen ist um so größer ist die Festigkeit (Streckgrenze).

Metall



Ausbildung von Zellwänden
=> kürzere Laufweglänge
=> höhere Festigkeit

Polymer



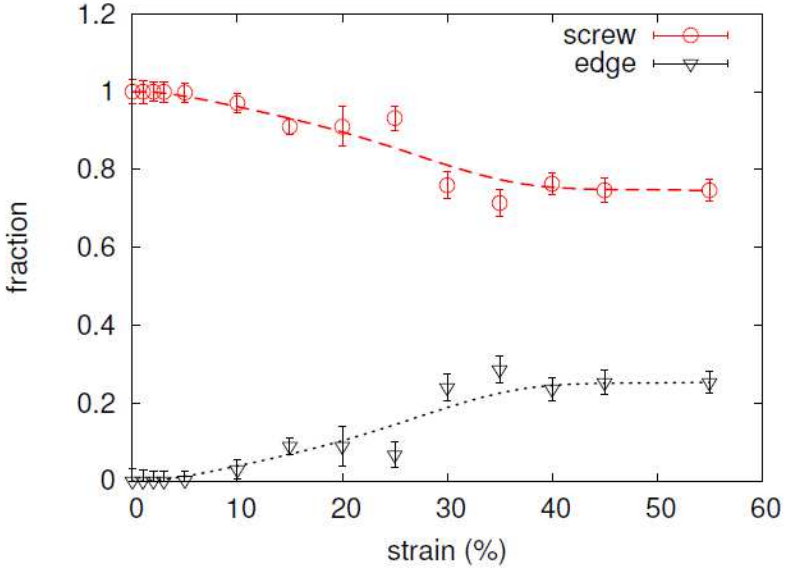
Keine Ausbildung von Zellwänden
=> Laufweglänge praktisch unverändert
=> keine Festigkeitssteigerung

Entwicklung der Stufen- und Schraubenversetzungen

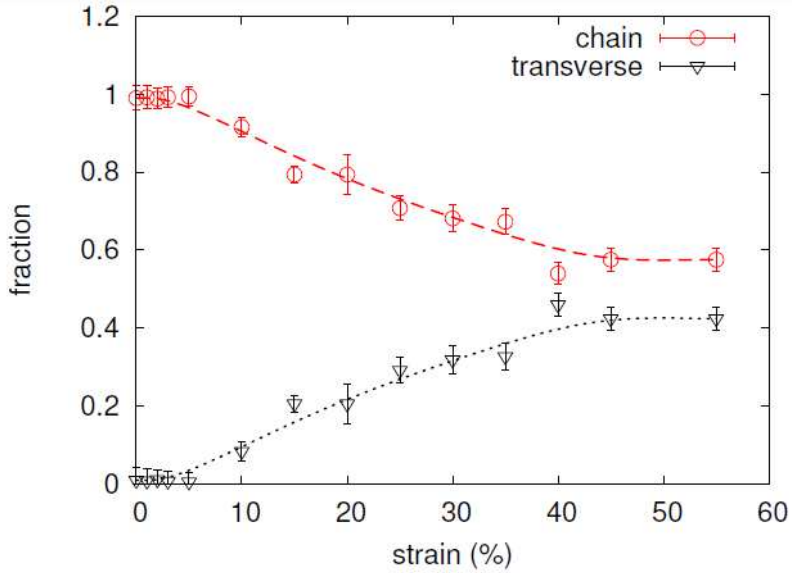
In unverformten Polymeren gibt es fast nur Stufenversetzungen.

Während der Verformung werden aber auch Stufenversetzungen generiert.

Am Begin der plastischen Verformung gibt es nur chain slip. Mit zunehmender Verformung findet aber auch, der eine größere kritische Schubspannung benötigende, transverse slip statt.



Anteil der Stufen- und Schraubenversetzungen in Abhängigkeit von der Verformung für α iPP



Anteil von chain- und transverse slip in Abhängigkeit von der Verformung für α iPP

Zusammenfassung

- In aus der Schmelze erstarrten teilkristallinen Polymeren gibt es Versetzungen.
- Die Versetzungsdichte in unverformten Poroben ist relativ hoch.
- Versetzungen beeinflussen die Festigkeit (Streckgrenze) zumindest in Polymeren mit größerer Lamellendicke.
- Wird die Versetzungsbewegung behindert kommt es zu einer Festigkeitssteigerung -> Potential für Materialverbesserungen.
- Je dünner die Lamelle um so geringer ist der Versetzungseinfluss (Ähnliche Beobachtungen auch in nanokristallinen Metallen)
- Versetzungsmodell können nur das mechanische Verhalten der kristallinen Phase beschreiben -> Mehrphasenmodelle notwendig

Danke für ihre Aufmerksamkeit!

AFM of a thin film of a block copolymer - a molecule with a long section that can crystallise (polyethylene oxide), attached to a shorter length of a non-crystallisable material (poly-vinyl pyridine). What you can see is a crystal growing from a screw dislocation. The steps have a thickness of a single molecule folded up a few times (Quelle: University of Sheffield).

Kontakt

LKT – TGM

Laboratorium für Kunststofftechnik GmbH

Wexstraße 19-23

1200 Wien

Harald WILHELM

E-Mail: harald.wilhelm@tgm.ac.at

http://www.lkt-tgm.at

Physik Nanostrukturierter Materialien (PNM)

Fakultät für Physik

universität wien

Michael Zehetbauer

E-Mail: michael.zehetbauer@univie.ac.at

http://physnano.univie.ac.at/